



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07118187 A**(43) Date of publication of application: **09 . 05 . 95**

(51) Int. Cl

C07C 31/20
B01J 23/889
B01J 23/89
C07C 29/145
C07D307/08
C07D307/33
// C07B 61/00

(21) Application number: **05266381**(22) Date of filing: **25 . 10 . 93**(71) Applicant: **MITSUBISHI CHEM CORP**

(72) Inventor: **HARA YOSHINORI**
ENDOU HIROYOSHI
INAGAKI HIROKO

(54) **HYDROGENATION OF ORGANIC CARBOXYLIC ACID AND/OR CARBOXYLIC ESTER**

(57) Abstract:

PURPOSE: To hydrogenate an organic carboxylic acid and/or carboxylic ester using a catalyst of efficiently advancing hydrogenation under mild conditions.

CONSTITUTION: The objective method of catalytically hydrogenating an organic carboxylic acid and/or

carboxylic ester is characterized by using a catalyst prepared by making a noble metal component selected from among Ru, Rh, Pd, Pt and Re (and a second metal component) supported on metallic cobalt. Use of this catalyst can advantageously obtain the objective hydrogenated product (s) in high yield and in high selectivity.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-118187

(43) 公開日 平成7年(1995)5月9日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 片内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|---------|------------------|--------------------|
| C 0 7 C 31/20 | B | 9159-4H | | |
| B 0 1 J 23/889 | | | | |
| 23/89 | X | 8017-4G | | |
| | | 8017-4G | | |
| | | | B 0 1 J 23/ 84 | 3 1 1 X |
| | | | C 0 7 D 307/ 32 | F |
| | | | 審査請求 未請求 請求項の数 2 | O L (全 6 頁) 最終頁に続く |

(21) 出願番号 特願平5-266381

(22) 出願日 平成5年(1993)10月25日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 原 善則

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

(72) 発明者 遠藤 浩悦

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

(72) 発明者 稲垣 裕子

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 有機カルボン酸及び／又はカルボン酸エステルの水素化方法

(57) 【要約】

【目的】 温和な条件で効率よく水素化反応を進行させることができる触媒を用いて、有機カルボン酸及び／又はカルボン酸エステルの水素化を行う方法を提供する。

【構成】 有機カルボン酸及び／又はカルボン酸エステルを、触媒の存在下、水素と接触させて水素化するに際し、Ru、Rh、Pd、Pt及びReよりなる群から選ばれた貴金属成分、又は貴金属成分と第2金属成分をそれぞれコバルトに担持してなる触媒を用いることを特徴とする有機カルボン酸及び／又はカルボン酸エステルの水素化方法。

【効果】 本発明の触媒を用いることにより、有機カルボン酸及び／又はカルボン酸エステルから、接触的水素化反応により、高収率かつ高選択的に水素化生成物を有利に得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機カルボン酸及び／又はカルボン酸エステルを、触媒の存在下、水素と接触させて水素化するに際し、Ru、Rh、Pd、Pt及びReよりなる群から選ばれた貴金属成分をコバルトに担持してなる触媒を用いることを特徴とする有機カルボン酸及び／又はカルボン酸エステルの水素化方法。

【請求項2】 有機カルボン酸及び／又はカルボン酸エステルを、触媒の存在下、水素と接触させて水素化するに際し、Ru、Rh、Pd、Pt及びReよりなる群から選ばれた貴金属成分と、錫及びゲルマニウムから選ばれた金属成分とをコバルトに担持してなる触媒を用いることを特徴とする有機カルボン酸及び／又はカルボン酸エステルの水素化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は有機カルボン酸及び／又はカルボン酸エステルの水素化方法に係り、特にRu、Rh、Pd、Pt及びReよりなる群から選ばれた貴金属成分をコバルトに担持してなる触媒の存在下、有機カルボン酸及び／又はカルボン酸エステルの水素化反応を、温和な条件で効率良く進行させることができる有機カルボン酸及び／又はカルボン酸エステルの水素化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、有機カルボン酸及び／又はカルボン酸エステルを水素化して対応するアルコール類を製造する方法は数多く知られている。例えば、有機カルボン酸からアルコールを得る方法としては、カルボン酸を予め低級アルコールでエステル化した後、Adkins触媒（銅クロマイト系触媒）で接触還元する方法がよく知られている。しかし、この接触還元は、一般に200気圧以上の水素圧下で行なわれるので、エネルギー的にも設備的にも、不経済な方法である。また、このような銅系の触媒を使う限り、有機カルボン酸を直接還元することができず、カルボン酸を一旦カルボン酸エステルに転換して還元しなければならないという問題もある。

【0003】 一方、有機カルボン酸を直接接触還元できる触媒も知られており、周期表第VIII族の貴金属とレニウム、錫又はゲルマニウムを組み合わせた触媒が提案されている。例えば、米国特許4,104,478号明細書にはルテニウム担持活性炭触媒に酸化レニウムを添加することにより、アルコールの選択性が向上することが記載されている。また、米国特許4,659,686号明細書には、活性炭に担持したパラジウム-レニウム触媒を用いて、マレイン酸水溶液からテトラヒドロフラン又はγ-ブチロラクトンを製造する方法が記載されている。更に、欧州特許282,409号明細書には、多孔質担体にルテニウム-錫を担持した触媒を用いる高級脂肪酸エステルの水素化反応が記載されている。

【0004】 これらの方法は、生成するアルコール類又はエーテル類の選択性が比較的高いものの反応活性的に十分満足しうる結果が得られていなかったし、反応性を高めるために極めて高い水素圧の条件下で反応を行う必要があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記従来の問題点を解決し、温和な条件で効率良く水素化反応を進行させることができる触媒を用いて、有機カルボン酸及び／又はカルボン酸エステルの水素化を行う方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の請求項1に記載の発明は、有機カルボン酸及び／又はカルボン酸エステルを、触媒の存在下、水素と接触させて水素化するに際し、Ru、Rh、Pd、Pt及びReよりなる群から選ばれた貴金属成分をコバルトに担持してなる触媒を用いることを特徴とし、また、本発明の請求項2に記載の発明は、有機カルボン酸及び／又はカルボン酸エステルを、触媒の存在下、水素と接触させて水素化するに際し、Ru、Rh、Pd、Pt及びReよりなる群から選ばれた貴金属成分と、錫及びゲルマニウムから選ばれた金属成分とをコバルトに担持してなる触媒を用いることを特徴とする。

【0007】 以下本発明を詳細に説明する。本発明に係る水素化方法が適用される原料物質は、有機カルボン酸及び／又はカルボン酸エステルである。本発明において有機カルボン酸とは、その酸無水物をも包含する広義の有機カルボン酸を意味する。これら有機カルボン酸及びカルボン酸エステルとしては、特に制限はなく、具体的には、酢酸、カプロン酸、カプリル酸、ウンデセン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、シュウ酸、マレイン酸、アジピン酸、セバシン酸、シクロヘキサンカルボン酸、安息香酸、フタル酸、これらのエステル、無水フタル酸、無水マレイン酸などが挙げられる。カルボン酸エステルを構成するところのアルコール部は特に限定されるものではないが、メタノール、エタノール等の低級アルコールよりなるものが好ましい。

【0008】 本発明では、原料物質として、炭素数1～15の脂肪族モノカルボン酸及びそのエステル、あるいは、炭素数4～6のジカルボン酸及びそのエステル、又はその酸無水物が好適に用いられる。なお、炭素数4のジカルボン酸類を本発明方法による水素化反応に供すると、相当するジオールの他に、ラクトン又は環状エーテル等が水素化生成物として得られる。

【0009】 本発明方法に従い上記原料物質を水素化する際には、コバルト担持貴金属触媒を使用する。触媒を構成する活性成分は、Ru、Rh、Pd、Pt及びReよりなる群の貴金属成分から選ばれる。これら貴金属成

分の中では、Ru、Pd及びReが好適である。また、本発明では、この貴金属成分の他に、更に、錫及びゲルマニウムの少なくとも1種（以下、「第2金属成分」という。）を触媒中に共存させるのが、生成物の選択性向上の面で好ましい。

【0010】これらの貴金属成分及び第2金属成分の原料化合物としては、硝酸、硫酸、塩酸等の鉱酸塩が一般的に使用されるが、酢酸等の有機酸塩、水酸化物、酸化物又は錯塩などを使用することもできる。上記の貴金属成分及び第2金属成分は、担体に担持させて使用する。本発明では、担体としてコバルトを使用する。コバルトは通常、硝酸、硫酸、塩酸等の鉱酸塩、酢酸塩、水酸化物、酸化物等の化合物形態で触媒調製に用いる。なかでも塩基性炭酸コバルト又は水酸化コバルトを触媒調製に用いるのが好適である。

【0011】触媒の調整法は、一般に知られている共沈法、エバポレーションやスプレー噴霧による強制担持法、含浸法等が採用される。好適には、水酸化コバルト、炭酸コバルト、酸化コバルトなどの溶媒に不溶なコバルト化合物の懸濁液に、溶媒に溶解させた貴金属成分及び第2金属成分を添加した後、溶媒を留去する方法が採用される。この際の溶媒としては、水が好適である。溶媒留去の後、更に数倍当量のアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニア等の水酸化物または炭酸塩等のアルカリで処理して貴金属成分及び第2金属成分の担持を強化することもできる。

【0012】触媒成分をコバルト化合物に担持させた後は、水洗し、20～250℃の温度で充分乾燥させる。担持触媒を水素化反応に使用する際には、使用直前に還元処理を施して活性化するのが好ましい。還元処理を行う場合には、公知の液相還元処理、気相還元処理が挙げられ、中でも水素気流下で加熱する気相還元処理が好適である。この場合の温度範囲は、通常、100～500℃、好ましくは150～400℃で選ばれる。

【0013】こうして得られた触媒の構造に関しては、現在のところ解明されていないが、上記の還元処理を行うことにより、貴金属成分、第2金属成分及びコバルトは、その一部又は全部が金属にまで還元されるものと推定される。なお、このようにして得られた触媒は、アルミナゾル、シリカゲル、グラファイト又はタルク等のバインダーを混合して成形した後、反応に使用することも可能である。これらのバインダーは、触媒全重量に対して、通常、0.1～40重量%の範囲で使用される。好ましくは0.5～30重量%、特に0.5～10重量%使用するのがよい。

【0014】貴金属成分のコバルトに対する担持量は特に制限はないが、貴金属のコストを考えると0.1～20重量%の範囲になるように調整することが好ましい。また、第2金属成分の担持量も特に制限はないが、貴金属成分に対して、通常、0～20重量倍量、好ましくは

0.5～10重量倍量共存させるのが、生成物の選択性向上の観点から好ましい。

【0015】本発明方法に従い有機カルボン酸及び／又はカルボン酸エステルの水素化反応を遂行する場合には、前記触媒を用い、通常、温度130～350℃、好ましくは180～300℃、水素圧10～300kg/cm²、好ましくは50～200kg/cm²の条件下で行なわれる。この場合、反応方式は液相懸濁反応又は固定床反応のいずれであってもよい。また、水素化反応は、無溶媒で行なっても良いし、必要に応じて、反応に悪影響を与えない種類の溶媒を使用してもよい。溶媒としては特に制限されないが、水；メタノール、エタノール、オクタノール、ドデカノール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；その他、ヘキサン、シクロヘキサン、デカリン等の炭化水素類が挙げられる。

【0016】回分反応の場合には、使用される触媒の量は、原料物質である有機カルボン酸及び／又はカルボン酸エステル100重量部に対し、0.1～100重量部であることが望ましいが、反応温度又は反応圧力等の諸条件に応じ、実用的な反応速度が得られる範囲内において任意に選択できる。

【0017】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例1～6及び比較例1、2の無水マレイン酸の水素化では反応機構及び反応生成物の分析結果等からみて、（無水）マレイン酸が水素化し、（無水）コハク酸となり、次いでγ-ブチロラクトンとなり、更に1,4-ブタンジオール又はテトラヒドロフランを生成するものと推定される。

【0018】また、以下において「%」は担体をベースに貴金属成分及び第2金属成分の金属量の「重量%」を示す。

実施例1

攪拌翼を装備した容量1リットルの三ツロフラスコに、室温で、水300mlと塩基性炭酸コバルト（和光純薬工業（株）製）34.5gとを仕込み、攪拌下懸濁させ、この懸濁液にRuCl₃・3H₂O 4.5gの水溶液50mlを30分を要して滴下し、滴下終了後更に3時間攪拌を続けた。これに水酸化ナトリウム10gの水溶液20mlを添加してさらに1時間攪拌した。得られた暗色の沈澱を濾別し、400mlの水で5回洗浄した後、70℃、数mmHgの条件下で乾燥した。茶黒色を呈する粉末状のルテニウム担持触媒31.9gを、水素雰囲気下、200℃で2時間還元処理して、5%Ru/Coの触媒を調製した。

【0019】容量200mlのオートクレーブに、室温

で、無水マレイン酸7.5gを水17.5gに溶解した溶液と、上記方法で調製した触媒2gとを仕込み、攪拌しつつ、20Kg/cm²の水素を圧入し、内温を240℃まで昇温した。次に、内温を240℃に維持しつつ、水素を圧入して水素圧を100Kg/cm²まで高め、この圧力下で2時間反応を行った。反応終了後、生成物についてガスクロマトグラフ法によって分析し、その結果を表1に示した。

【0020】比較例1

容量30mlのサンプル瓶に、RuCl₃・3H₂O1.81gを5N-HCl水溶液とエタノールの混合液(1:1容積比)10mlに溶解したものを入れ、これに担体としてSiO₂(富士デヴィソン社製、比表面積609m²/g、細孔容量0.37ml/g)を9.30g加え、よく振とうした。その後、内容物を容量100mlのナス型フラスコに移し、回転減圧乾燥機で60℃、25mmHgの条件下で、溶媒の水を除去した。次いで窒素雰囲気下、150℃の温度で2時間焼成処理し、さらに水素雰囲気下、300℃の温度で2時間還元処理して、7%Ru/SiO₂の触媒を調製した。

【0021】この触媒を用い、実施例1に記載の例におけると同様の手順で無水マレイン酸の水素添加反応を行った。反応生成物についての分析結果を、表1に示した。

【0022】実施例2

RuCl₃・3H₂Oに代えてRhCl₃・3H₂Oを4.5g用い、水素雰囲気下、300℃で2時間還元処理したほかは、実施例1におけると同様の手順で触媒調製を行い、5.1%Rh/Coの触媒を調製した。この触媒を用い、実施例1に記載の例におけると同様の手順で無

* 水マレイン酸の水素添加反応を行った。反応生成物についての分析結果を、表1に示した。

【0023】実施例3

RuCl₃・3H₂Oに代えてPdCl₂を3.1g用い、水素雰囲気下、300℃で2時間還元処理したほかは、実施例1におけると同様の手順で触媒調製を行い、5.2%Pd/Coの触媒を調製した。この触媒を用い、実施例1に記載の例におけると同様の手順で無水マレイン酸の水素添加反応を行った。反応生成物についての分析結果を、表1に示した。

【0024】実施例4

RuCl₃・3H₂Oに代えてH₂PtCl₆・6H₂Oを4.5g用い、エバポレーションによる強制担持を行い、水素雰囲気下、300℃で2時間還元処理したほかは、実施例1におけると同様の手順で触媒調製を行い、9.6%Pt/Coの触媒を調製した。この触媒を用い、実施例1に記載の例におけると同様の手順で無水マレイン酸の水素添加反応を行った。反応生成物についての分析結果を、表1に示した。

【0025】実施例5

RuCl₃・3H₂Oに代えてRe₂O₇を4.2g用い、エバポレーションによる強制担持を行い、水素雰囲気下、350℃で2時間還元処理したほかは、実施例1におけると同様の手順で触媒調製を行い、9.2%Re/Coの触媒を調製した。この触媒を用い、実施例1に記載の例におけると同様の手順で無水マレイン酸の水素添加反応を行った。反応生成物についての分析結果を、表1に示した。

【0026】

【表1】

| | 触 媒 | CML転化 率 (%) | 収 率 (モル%) | | |
|------|-----------------------|----------------|-----------|------|------|
| | | | THF | GBL | BOD |
| 実施例1 | 5%Ru/Co | 95.7 | 5.1 | 46.6 | 24.1 |
| 実施例2 | 5.1%Rh/Co | 51.2 | 1.7 | 48.8 | 0 |
| 実施例3 | 5.2%Pd/Co | 94.9 | 26.2 | 45.8 | 3.3 |
| 実施例4 | 9.6%Pt/Co | 64.7 | 3.6 | 55.6 | 0.6 |
| 実施例5 | 9.2%Re/Co | 96.5 | 9.7 | 15.1 | 43.2 |
| 比較例1 | 7%Ru/SiO ₂ | 76.7 | 0.4 | 1.9 | 0.2 |

【0027】実施例6

攪拌翼を装備した容量500mlの三口フラスコに、室温で、水150mlと塩基性炭酸コバルト(和光純薬工業(株)製)17.3gとを仕込み、攪拌下懸濁させ、この懸濁液にRuCl₃・3H₂O2.3gとSnCl₂・2H₂O2.0gの水溶液25mlを30分を要して滴下し、滴下後更に1時間攪拌を続けた。これに水酸化ナト

リウム5gの水溶液10mlを添加して、さらに1時間攪拌した。得られた暗色の沈澱を濾別し、200mlの水で5回洗浄した後、70℃、数mmHgの条件下で乾燥した。茶黒色を呈する粉末状のルテニウム担持触媒33.74gを得た。水素雰囲気下、200℃で2時間還元処理して5.0%Ru-5.9%Sn/Coの触媒を調製した。

【0028】この触媒を用い、実施例1に記載の例におけると同様の手順で無水マレイン酸の水素添加反応を行った。反応生成物についての分析結果を、表2に示した。

比較例2

容量30mlのサンプル瓶に、 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を2.71gと $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を1.43gとを5N-HCl水溶液とエタノールの混合液(1:1容積比)4.9mlに溶解したものを入れ、これに担体として SiO_2 (富士デヴィソン社製、比表面積609 m^2/g 、細孔容量0.37 ml/g)を13.2g加え、よく振とうした。その後、内容物を容量100mlのナス型フラスコに移し、回転減圧乾燥機で60℃、25mmHgの条件下で、溶媒の水を除去した。次いで窒素雰囲気下、150℃の*

*温度で2時間焼成処理し、さらに水素雰囲気下、300℃の温度で2時間還元処理して、7% Ru/SiO_2 の触媒を調製した。

【0029】容量200mlのオートクレープに、室温で、無水マレイン酸15gを水35gに溶解した溶液と、上記方法で調製した触媒4gとを仕込み、攪拌しつつ、20 Kg/cm^2 の水素を圧入し、内温を240℃まで昇温した。次に、内温を240℃に維持しつつ、水素を圧入して水素圧を100 Kg/cm^2 まで高め、この圧力下で2時間反応を行った。反応終了後、生成物についてガスクロマトグラフ法によって分析し、その結果を表2に示した。

【0030】

【表2】

| | 触 媒 | CML転化 率 (%) | 収 率 (モル%) | | |
|------|---|----------------|-----------|------|------|
| | | | THF | GBL | BOD |
| 実施例6 | 5.0% Ru -5.9% Sn/Co | 99.1 | 22.8 | 6.5 | 56.2 |
| 比較例2 | 8.0% Ru -5.7% Sn/SiO_2 | 95.8 | 46.6 | 34.7 | 5.4 |

【0031】実施例7

容量200mlの誘導攪拌式オートクレープに、室温で、ラウリン酸メチル20g(94 mmol)と実施例6で調製した5.0% Ru -5.9% Sn/Co 触媒2gとを仕込み、10 Kg/cm^2 の水素雰囲気下、内温を230℃まで昇温した。内温が230℃に達した時点で水素を圧入して、水素圧を100 Kg/cm^2 に高め、この圧力で4時間反応を行った。

【0032】反応生成物を分析した結果、未反応のラウリン酸メチルが23.2 mmol 、ラウリルアルコールが43.7 mmol 及びラウリン酸ラウリレートが8.4 mmol 、それぞれ生成していた。

【0033】実施例8

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を4.0g用い、実施例6におけると同様の手順で触媒調製を行い、5.0% Ru -11.8% Sn/Co の触媒を調製した。この触媒を用い、実施例7に記載の例におけると同様の手順でラウリル酸メチルの水素添加反応を行った。反応生成物を分析した結果、未反応のラウリン酸メチルが18.1 mmol 、ラウリルアルコールが50.8 mmol 及びラウリン酸ラウリレートが11.3 mmol 、それぞれ生成していた。

【0034】実施例9

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を19.4g用い、水素気流下、300℃で、2時間還元処理したほかは実施例6と同様の手順で触媒調製を行い、5.0% Ru -5.7% Sn/Co の触媒を調製した。この触媒を2.7g用い、実施例7に記載の例におけると同様の手順でラウリル酸メチルの水素添加反応を行った。反応生成物を分析した結果、

未反応のラウリン酸メチルが6.1 mmol 、ラウリルアルコールが65.7 mmol 及びラウリン酸ラウリレートが11.3 mmol 、それぞれ生成していた。

【0035】比較例3

容量70mlのマイクロオートクレープに、室温で、ラウリン酸メチル5.0g(23 mmol)と比較例2で調製した8.0% Ru -5.7% Sn/SiO_2 触媒0.5gとを仕込み、100 Kg/cm^2 の水素を圧入し、内温を230℃に昇温し、この温度で2時間反応を行った。得られた反応生成物を分析した結果、未反応のラウリン酸メチルが15.5 mmol 、ラウリルアルコールが4.6 mmol ラウリン酸ラウリレートが1.0 mmol 、それぞれ生成していた。

【0036】表1及び表2中、略号は以下の意味である。

CML：無水マレイン酸

THF：テトラヒドロフラン

GBL：γ-ブチロラクトン

BOD：1,4-ブタンジオール

表1、表2、実施例7～実施例9及び比較例3より、次のことが分かる。

(1) 本発明の請求項1の方法によるときは、 SiO_2 を担体とした触媒に比べて、マレイン酸の水素化生成物の収率が高い(実施例1～実施例5、比較例1参照)。

(2) 本発明の請求項2の方法によるときは、 SiO_2 を担体とした触媒に比べて、最終水素化生成物である1,4-ブタンジオールの選択率が高い(実施例6及び比較例2参照)。

(3) 本発明方法によるときは、 SiO_2 を担体とした

触媒に比べて、ラウリル酸メチルの水素化生成物であるラウリルアルコールの選択率が高い（実施例 7～実施例 9 及び比較例 3）。

【0037】

【発明の効果】本発明の有機カルボン酸及び／又はカルボン酸エステルの水素化方法によれば、有機カルボン酸*

* 及び／又はカルボン酸エステルから、接触的水素化反応により、高収率かつ高選択的に水素化生成物を有利に得ることができ、その工業的利用価値は極めて大である。また、請求項 2 による方法では、水素化生成物の選択性がより向上する。

フロントページの続き

| (51) Int. Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|----------------------------|-------|---------|-----|--------|
| C 0 7 C 29/145 | | 9159-4H | | |
| C 0 7 D 307/08 | | | | |
| 307/33 | | | | |
| // C 0 7 B 61/00 | 3 0 0 | | | |